



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 33 959 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 33 959.6
㉑ Anmeldetag: 22. 8. 96
㉒ Offenlegungstag: 27. 2. 97

㉓ Int. Cl.⁸:
B 32 B 27/30
B 32 B 31/04
B 32 B 31/28
C 08 J 5/12
B 60 R 13/02
// C 08 L 55/02, 25/12,
23/06, 23/12, 71/12,
69/00, 67/02, 75/04,
59/00, 27/06, 77/00,
B 60 R 13/02, B 60 K
37/00

DE 196 33 959 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
25.08.95 JP P 7-217542

⑦① Anmelder:
Toyoda Gosei Co., Ltd., Aichi, JP

⑦④ Vertreter:
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner, 80336 München

⑦② Erfinder:
Takada, Ryouichi, Hashima, Gifu, JP; Watarai,
Hiroshi, Ichinomiya, Aichi, JP; Kawata, Toshimichi,
Ichinomiya, Aichi, JP; Ikeda, Daijou, Kasugai, Aichi,
JP; Mita, Takashi, Nagoya, Aichi, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Formkörper mit einem Zierfilm und ein Verfahren zu dessen Herstellung

⑤⑦ Es wird ein Formkörper enthaltend einen äußeren Zierfilm und einen Träger sowie ein Verfahren und eine Zusammensetzung zu dessen Herstellung beschrieben. Der äußere Film besitzt eine Zierschicht und eine Schutzschicht, wobei die Schutzschicht aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung gebildet wird. In ungehärtetem Zustand weist die Zusammensetzung auf: (a) ein Acrylcopolymer enthaltend ein Grundgerüst und wenigstens eine mit dem Grundgerüst verbundene Seitenkette, wobei die wenigstens eine Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe besitzt, und das Grundgerüst eine Glasübergangstemperatur von etwa 40°C bis etwa 120°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht von etwa 10000 bis etwa 200000 besitzt; (b) eine von dem Copolymer (a) verschiedene Verbindung, wobei die Verbindung wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen besitzt; und einen Photopolymerisationsinitiator. Die wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe ist mit dem Grundgerüst vorzugsweise durch eine umgesetzte Glycidylgruppe verbunden.

DE 196 33 959 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 602 089/832

15/28

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen Formkörper und eine Zusammensetzung und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Insbesondere beinhaltet der Formkörper einen eingeformten Zierfilm, der auf einem thermoplastischen Träger auf Harzbasis angeordnet ist, wobei der Film eine aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung aufgebauten Schutzschicht und eine Zierschicht umfaßt.

Der erfindungsgemäße Formkörper ist insbesondere geeignet zur Herstellung verschiedener dekorativer Zubehörteile für das Innere oder Äußere eines Kraftfahrzeuges wie beispielsweise eine Blende für den zentralen Mittelblock, eine Blende für die obere Konsole, einen Lenkradüberzug und einen Überzug für die Säulenverkleidung. Der erfindungsgemäße Formkörper genügt kommerziellen Anforderungen, nach denen diese dekorativen Zubehörteile ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften annehmen können, einschließlich beispielsweise Verschleißfestigkeit, Kratzfestigkeit, Oberflächenhitzebeständigkeit, Witterungsbeständigkeit, Lichtbeständigkeit und Abriebbeständigkeit, etc. besitzen sollen.

Eingeformte Zierfilme können dazu verwendet werden, um der Oberfläche von beispielsweise einer Blende für den zentralen Mittelblock 11 mit einer dreidimensionalen Gestalt, wie sie in Fig. 1 gezeigt ist, ein Sägespäнемuster zu verleihen.

Herkömmliche Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mit einem Zierfilm mit einer tiefgezogenen Gestalt, wie sie eine Blende für die zentrale Mittelkonsole zeigt, erfordern, daß der Zierfilm weich und dünn ist und sich der gewünschten Gestalt des Endproduktes anformt. Die Weichheit und Dünne des Films verleiht dem Formkörper jedoch unzureichende Oberflächeneigenschaften wie Verschleißfestigkeit, Kratzfestigkeit, Oberflächenhitzebeständigkeit, Wetterbeständigkeit, Lichtbeständigkeit, Abriebbeständigkeit.

Aufgrund der unzureichenden Oberflächeneigenschaften der mit Formverfahren (Inmould-Verfahren) hergestellten Gegenstände, ist es üblich geworden, den Zierfilm auf die Formkörper mit Alternativverfahren aufzubringen, wie Auftragen des Zierfilms auf den Formkörper nach Entfernung des Trägers aus dem Formhohlraum. Das Auftragen nach dem Formen ist jedoch insofern nachteilig, als es zusätzliche Zeit und Arbeit erfordert.

Ein Verfahren zur Beseitigung dieser Probleme ist in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. Hei 7-323 offenbart. Dieses Verfahren umfaßt die Schritte (1) des Bereitstellens eines Druck- oder Zierfilms, der auf einer oberen Oberfläche eine Schutzschicht aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung aufweist, wobei der Film sich der Gestalt des Formkörpers anformen kann, und (2) der Photohärtung (oder Polymerisation) der Harzzusammensetzung, die die Schutzschicht bildet, nach Freisetzen des Formkörpers aus der Form.

Die Schutzschicht wurde auf ihre physikalischen Eigenschaften der Oberfläche entsprechend der Beschreibung in den Beispielen der japanischen Patentveröffentlichung überprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß diese Filme den erhöhten kommerziellen Anforderungen hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Verschleißfestigkeit, Kratzfestigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und chemische Beständigkeit nicht genügt.

Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung die vorstehend erwähnten Probleme zu lösen, die nach dem Stand der Technik auftreten, indem ein Formkörper bereitgestellt wird, der einen an einem äußeren Zierfilm angeformten Träger beinhaltet, wobei der Film eine Schutzschicht und eine Zierschicht umfaßt, welche ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften besitzt, wodurch das Bedürfnis nach einem Auftragen auf den Träger nach dem Anformen umgangen wird, d. h. das der äußere Film nach Freisetzen des Films aus dem Formhohlraum aufgebracht wird.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung einen Formkörper bereitzustellen, der ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften, insbesondere in Bezug auf Verschleißfestigkeit, Kraftfestigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit und chemische Beständigkeit aufweist.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend erwähnten Formkörpers bereitzustellen.

Es ist ferner eine Aufgabe der Erfindung, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die zur Herstellung der Schutzschicht des vorstehend erwähnten Formkörpers geeignet ist.

Diese Aufgaben werden gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gelöst, die ein Verfahren darstellt, in dem ein äußerer Film mit einer Schutzschicht, die aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung gebildet ist und eine Zierschicht in einen Formhohlraum eingesetzt werden. Nach diesem Verfahren wird dann eine thermoplastische Harzzusammensetzung in den Formhohlraum eingesetzt, um den Träger des Formkörpers herzustellen. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Freisetzen des äußeren Films und des Trägers aus der Form der Lichteinwirkung gehärtet oder polymerisiert.

Die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung beinhaltet in ungehärtetem Zustand mindestens folgendes:

(a) ein Acrylcopolymer mit einer Hauptkette (hier auch als Grundgerüst oder Zentralkette bezeichnet) und wenigstens eine mit der Hauptkette verbundene Seitenkette, wobei wenigstens eine Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe besitzt und die Hauptkette eine Glasübergangstemperatur (T_g) von etwa 40°C bis etwa 120°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht (M_w) von etwa 10.000 bis etwa 200.000 aufweist;

(b) eine Verbindung mit wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen, wobei die Verbindung nicht das modifizierte Acrylcopolymer (a) ist; und

(c) einen Photopolymerisationsinitiator.

Vorzugsweise wird die Glycidylgruppe als Reagenz zur Verbindung der (Meth)acryloylgruppe mit der Haupt-

kette verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren erleichtert die Herstellung des Formkörpers, indem das Auftragen nach dem Formen überflüssig wird. Der Formkörper zeigt ausgezeichnete Oberflächeneigenschaften, insbesondere Kratzfestigkeit und chemische Beständigkeit. Ferner ist das Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit einer tiefgezogenen oder komplizierten Form anwendbar, da die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung eine Schutzschicht bilden kann, die ausreichend dick und dennoch leicht an die Gestalt des Formkörpers anpaßbar ist.

Das Verfahren beseitigt auch den Bedarf nach jeglicher speziellen Entgratungsarbeit, da der Zierfilm in der Form zugeschnitten werden kann, indem der Formpreßdruck vor der Formfreisetzung erhöht wird.

Diese und andere Ziele, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden genauen Beschreibung unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen offenbart, welche die Grundzüge der vorliegenden Erfindung beispielhaft erläutern.

Die begleitenden Zeichnungen erläutern die vorliegende Erfindung. In diesen Zeichnungen ist:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht einer Blende für die zentrale Mittelkonsole und ist beispielhaft vom Typ eines Formkörpers, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden kann;

Fig. 2A, 2B und 2C Teilquerschnittsansichten von unterschiedlichen Ausführungsformen des Zierfilms, der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird;

Fig. 3 eine schematische Querschnittsansicht, die ein Verfahren zur vorläufigen Formung des Zierfilms entsprechend einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt;

Fig. 4 eine schematische Querschnittsansicht, die den in einen Formhohlraum eingesetzten Zierfilm zeigt;

Fig. 5A und 5B vergrößerte Teilquerschnittsansichten, die jeweils den Zierfilm von Fig. 2A beim Entgraten und den Zierfilm von Fig. 2B nach Entgraten in dem in Fig. 4 abgebildeten Formhohlraum zeigen; und

Fig. 6 eine schematische Querschnittsansicht, die eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zeigt, in der eine photopolymerisierbare Harzzusammensetzung der Schutzschicht nach der Formfreisetzung einer UV-Härtung unterzogen wird.

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen genau beschrieben. In der folgenden Beschreibung sind die Materialmengen mit "Gew.-%" bezeichnet, wenn nichts anderes angegeben ist. Ferner werden in allen Zeichnungen identische Teile mit den gleichen Bezugszeichen angegeben.

Nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Formkörper hergestellt, indem ein äußerer Zierfilm 13 in einen Formhohlraum 15 eingesetzt wird, die durch den Raum zwischen einem beweglichen Formbereich (männlich) 17 und einem stationären Formbereich (weiblich) 19 definiert wird, wie in Fig. 4 gezeigt ist. Dann wird ein thermoplastisches Harz in einen Bereich des Formhohlraums 15 eingesetzt, der durch den Raum zwischen dem Zierfilm 13 und einem der Formbereiche 17 oder 19 definiert wird, um einen Träger 16 des Formkörpers herzustellen, wie in Fig. 6 gezeigt ist.

Beispiele für verwendbare thermoplastische Harze zur Herstellung des Trägers beinhalten Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol (AS), Polyethylen, Polypropylen, Polyacetal, thermoplastisches Urethan-Elastomer (TPU), Polyamid, (PA), Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA), gesättigter Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyphenylenoxid (PPO), Polycarbonat (PC) und eine Kombination der erwähnten Harze, wie PC/ABS-, PC/PBT-, PBT/ABS- oder PPO/PA-Harz.

Das Formmaterial wird üblicherweise in die Form durch Einspritzen gefüllt, jedoch kann auch Spritzpressen, Formpressen oder Blasformen zur Einfüllung des Formmaterials verwendet werden.

Das Formmaterial und das die innere Oberfläche des Zierfilmes bildende Material, mit dem das Formmaterial in Kontakt gebracht wird, werden üblicherweise so ausgewählt, daß sie durch die Hitze des Formmaterials, das in den Formhohlraum gegeben wird, miteinander verschmolzen werden. Jedoch kann eine Haftschrift auf die innere Oberfläche des Zierfilmes aufgebracht werden, um die Verbindung zwischen dem Träger und dem äußeren Film zu verbessern. Die Haftschrift ist insbesondere geeignet, wenn die von dem Formmaterial ausgehende Hitze keine ausreichende Verschmelzung zwischen dem Träger und dem äußeren Film bietet.

Wie in Fig. 2A und 4 gezeigt ist, umfaßt nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der äußere Film 13 einen Hauptkörper 25A (auch als Zierschicht bezeichnet) mit einer inneren (d. h. rückwärtigen) Oberfläche mit einer bedruckten Fläche 25a, eine Schutzschicht 21, die aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung auf einer äußeren (d. h. vorderen) Oberfläche des Hauptkörpers 25A gebildet ist und eine Haftschrift 24, die auf einer inneren (d. h. rückwärtigen) Oberfläche der bedruckten Fläche des Hauptkörpers 25A gebildet ist.

Wie in Fig. 2B gezeigt ist, umfaßt nach einer weiteren Ausführungsform ein Zierfilm 13A einen Hauptkörper 25B mit einer äußeren (d. h. vorderen) Oberfläche mit einer bedruckten Fläche 25b, einer Schutzschicht 21, die aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung auf einer äußeren Oberfläche der bedruckten Fläche 25b des Hauptkörpers 25B gebildet ist und einen Laminatfilm 20, der mit der äußeren Oberfläche der Schutzschicht 21 verbunden ist. Der Laminatfilm 20 wird verwendet, um die Entfernung des Zierfilms 13A aus der Form ohne Fleckenbildung zu erleichtern. Jedoch ist der Laminatfilm 20 nicht wesentlich, da die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung schnell trocknet.

Eine weitere Ausführungsform des Zierfilms 13B ist in Fig. 2C abgebildet. Der Zierfilm 13B umfaßt einen Hauptkörper 25C mit dunkler Färbung, eine Schutzschicht 21, die auf einer äußeren Oberfläche des Hauptkörpers 25C gebildet ist und eine Haftschrift 24 (z. B. eine Schicht eines Schmelzklebstoffs) hat, die auf einer inneren Oberfläche des Hauptkörpers 25C gebildet ist.

Der Hauptkörper 25A, 25B oder 25C kann ein Film aus einem weichen thermoplastischen Harz sein, wie beispielsweise PMMA, PET oder PVC. Der Laminatfilm kann auch aus einem weichen thermoplastischen Harz wie PET oder PVC bestehen.

Die Schutzschicht 21 wird hergestellt aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung, wobei die Harzzusammensetzung in ungehärtetem Zustand wenigstens folgendes beinhaltet:

- (a) ein modifiziertes Acrylcopolymer mit einer Hauptkette und mindestens einer mit der Hauptkette verbundenen Seitenkette, wobei die Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe besitzt, und die Hauptkette eine Glasübergangstemperatur (T_g) im Bereich von etwa 40°C bis etwa 120°C und vorzugsweise etwa 45°C bis etwa 80°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht (M_w) im Bereich von etwa 10.000 bis etwa 200.000, vorzugsweise etwa 30.000 bis etwa 100.000 und insbesondere bevorzugt etwa 45.000 bis etwa 80.000 besitzt;
- (b) eine Verbindung mit wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen, wobei die Verbindung sich von den vorstehenden Acrylcopolymer (a) unterscheidet; und
- (c) einen Photopolymerisationsinitiator.

Der hier angesprochene Ausdruck "(Meth)acryloylgruppe" umfaßt eine Acryloylgruppe, $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, oder eine Methacryloylgruppe, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$. Die "Glasübergangstemperatur" wird bestimmt mit einem thermomechanischen Verfahren und das "gewichtsbezogene mittlere Molekulargewicht" wird bestimmt mit Gelpermeationschromatography (GPC).

Die Glasübergangstemperatur von etwa 40°C bis etwa 120°C, wie sie für die Hauptkette des Acrylcopolymers (a) angegeben wird, stellt einen praktisch annehmbaren Grad an Formfreisetzungseigenschaften und Oberflächeneigenschaften eines gehärteten Films sicher. Das gewichtsbezogene Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 200.000 wird gewählt, um praktische und annehmbare Werte für die Formfreisetzungseigenschaften, Witterungsbeständigkeit und Haltbarkeit sicherzustellen.

Das Acrylcopolymer (a) und die Verbindung (b) werden vorzugsweise in einem Mischverhältnis von (a)/(b) von etwa 40/60 bis etwa 60/40 verwendet, so daß ausgezeichnete Ergebnisse hinsichtlich der Trockenheit, Verletzbarkeit und Beständigkeit gegenüber erreichen der Schutzschicht 21 oder der bedruckten Schicht 25A zum Zeitpunkt des Spritzgießens und hinsichtlich der Formfreisetzungseigenschaften und der Widerstandsfähigkeit gegenüber Zerstörung erhalten werden können.

Das Acrylcopolymer (a) enthält wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe, die in einer Seitenkette mit der Hauptkette verbunden ist. Eine Glycidylgruppe wird vorzugsweise für die Herstellung der Verbindung zwischen der (Meth)acryloylgruppe und der Hauptkette verwendet. Glycidyl(meth)acrylat ist ein Beispiel eines copolymerisierbaren Monomers mit einer Glycidylgruppe, das zur Verbindung einer (Meth)acryloylgruppe mit der Hauptkette des Copolymers verwendet wird.

Beispiele weiterer copolymerisierbarer Monomeren, die zur Herstellung einer (Meth)acryloylgruppe verwendet werden können sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Lauryl-, Dodecyl- oder Stearyl(meth)acrylat oder weitere (Meth)acrylester, Styrol, Vinyltoluol oder weitere aromatische Vinylverbindungen, Acrylnitril und Vinylacetat oder -propionat.

Eine Verbindung mit einer Carboxylgruppe wie beispielsweise (Meth)acrylsäure reagiert mit der Glycidylgruppe.

Das modifizierte Acrylcopolymer kann synthetisiert werden, wenn eine Verbindung mit einer (Meth)acryloylgruppe durch Additionsreaktion nach gewöhnlicher Lösungspolymerisation eingeführt wird.

Für diese Reaktionen kann ein Polymerisationsinitiator oder -inhibitor, ein Katalysator oder jeglicher Stoff verwendet werden, der üblicherweise für den gleichen Zweck eingesetzt wird.

Polyol(meth)acrylat wird vorzugsweise gewählt als Verbindung (b), die wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen aufweist. Polyol(meth)acrylat kann hergestellt werden, durch Umsetzung eines Polyols wie Trimethylolpropan, Pentaerythritol oder Dipentaerythritol mit (Meth)acrylsäure. Weitere geeignete Verbindungen (b) beinhalten:

Polyesterpoly(meth)acrylate, die erhalten werden können durch die Umsetzung von aus polybasischen Säuren (wie Phthal- und Adipinsäuren) und mehrwertigen Alkoholen (wie Ethylenglykol und Butandiol) gebildeten Polyestern, mit (Meth)acrylsäure-Verbindungen; Epoxypoly(meth)acrylate, die erhalten werden können durch die Umsetzung von Epoxiharzen mit (Meth)acrylsäure-Verbindungen; Polysiloxanpoly(meth)acrylate, die erhalten werden können durch die Umsetzung von Polysiloxanen mit (Meth)acrylsäure-Verbindungen; und Polyamidpoly(meth)acrylate, die erhalten werden können durch die Umsetzung von Polyamiden mit (Meth)acrylsäure-Verbindungen. Es ist ferner möglich, Urethanacrylate zu verwenden, die erhalten werden durch die Umsetzung von Hydroxylgruppen enthaltenden (Meth)acrylaten mit Triisocyanaten oder Polyisocyanaten wie Polymeren von Di- (oder Tri-)isocyanaten oder Additionsprodukten von diesen mit Polyolen.

Der Photopolymerisationsinitiator (c) wird vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 Teilen pro 100 Teile der Komponenten (a) und (b) zusammen ausgewählt. Ein Bereich von etwa 1 bis etwa 5 Teilen ist insbesondere bevorzugt, um die Bildung eines Films mit ausgezeichneten Eigenschaften einschließlich Härtebarkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Zerstörung sicherzustellen. Die Verwendung von weniger als etwa 0,1 Teilen des Initiators kann einen Film ergeben, der eine zu geringe Härtebarkeit aufweist und schlechte Widerstandsfähigkeit gegenüber Zerstörung besitzt. Bevorzugte Beispiele von Initiatoren beinhalten Benzoylalkylether, Acylphosphinoxid, Oximester und Bisimidazol.

Die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung kann ferner Additive enthalten wie ein Farbpigment, ein Gleitmittel, ein Anti-Schaummittel, ein Anti-Abstoßmittel, ein Benetzungsmittel, ein Anti-Absetzmittel, ein Anti-Laufmittel, ein UV-Absorptionsmittel, einen Oxidationsinhibitor, einen Polymerisationsinhibitor und ein Kopplungsmittel entweder allein oder in jeglicher Kombination von diesen. Ein flüchtiges organisches Lösungsmittel kann ebenfalls verwendet werden, um die Viskosität der Zusammensetzung zu steuern.

Der äußere Zierfilm 13 wird vorzugsweise vor Einsetzen in den Formhohlraum einer vorläufigen Formbear-

beutung unterzogen. Die vorläufige Formbearbeitung erleichtert die Anpassung des Films 13 an die ungleichmäßige Oberfläche des Formhohlraumes und verringert auch die Wahrscheinlichkeit von Rissen oder ähnlichen Beschädigungen, die auf der Filmoberfläche auftreten, und die sich durch deren plötzliche Verformung ergeben würden. Die vorläufige Formbearbeitung kann durch Verwendung eines Stempels 27 erfolgen, der den Film 13 bei 31 einspannt und durch Evakuierung des Raumes zwischen dem Film 13 und dem Stempel 27 durch Entlüftungslöcher 29, wie in Fig. 3 gezeigt ist. Alternativ oder zusätzlich zur Evakuierung durch die Entlüftungslöcher 29 kann Druckluft auf den Film 13 geblasen werden, um den Film 13 gegen den Stempel 27 zu pressen.

Der Formpreßdruck wird vorzugsweise während eines Zeitraums unmittelbar vor der Entfernung des Formkörpers aus der Form erhöht, um den Zierfilm 13 zu schneiden und dadurch jegliche anschließende Entgratungsarbeit zu umgehen. In dieser Ausführungsform ist der bewegliche Formbereich 17 mit einer Vorrichtung 17b zur Entgratung ausgestattet, die in der Teilungsebene der Form ausgebildet ist und einen reliefartigen Raum 17a um den Formkörper definiert, wie in Fig. 5A gezeigt ist. Wenn der Zierfilm 13A einschließlich des Laminatfilms 20 verwendet wird, kann der Laminatfilm ungeschnitten belassen werden, wie in Fig. 5B gezeigt ist, um die Effizienz des Entgratens und die Formfreisetzeigenschaften zu verbessern.

Im allgemeinen wird der Formkörper nach dem Entfernen aus der Form mit Licht bestrahlt, um die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung, die die Schutzschicht 21 des äußeren Films 13 bildet, zu härten oder zu polymerisieren. Wie in Fig. 6 gezeigt ist, können UV-Lampen 33 verwendet werden, um die Schutzschicht mit Licht zu bestrahlen. Die Härtingszeit liegt üblicherweise im Bereich von etwa 1 Sekunde bis etwa 60 Sekunden. Der Laminatfilm 20 kann vor oder nach Härtung entfernt werden.

Nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erfolgt eine einfache Herstellung eines Formkörpers mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften einschließlich der Verschleiß-, Zerstörungs- und Hitzebeständigkeit auf seiner verzierten Oberfläche, da die verzierte Oberfläche durch die photogehärtete (oder polymerisierte) Harzschicht geschützt ist.

In der dieser Anmeldung zugrundeliegenden Prioritätsanmeldung, japanische Patentanmeldung Nr. Hei 7-217542, eingereicht in Japan am 25. August 1995 wird ein Formkörper mit einem äußeren Zierfilm und ein Verfahren und eine Zusammensetzung zu dessen Herstellung offenbart und die vollständige Offenbarung dieser japanischen Patentanmeldung wird hierin durch Bezugnahme miteingeschlossen.

BEISPIELE

Es werden nun einige nicht einschränkende Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben, in denen Untersuchungen durchgeführt wurden, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu ermitteln.

Zuerst wird die Herstellung der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Acrylcopolymeren beschrieben.

(1) Herstellung von modifiziertem Acrylcopolymer (a-1) mit einer Acryloylgruppe

In einen mit einem Rührer, einer Temperaturüberwachungsvorrichtung und einem Kühler ausgerüsteten Kolben wurden 100 Teile Methylethylketon (MEK) als Lösungsmittel gegeben und die Temperatur des Lösungsmittels wurde unter Rühren auf 80°C erhöht. Es wurde eine Monomerlösung hergestellt, indem 0,5 Teile Azobisisobutyronitril als Radikalpolymerisationsinitiator in 100 Teilen Acrylmonomeren, bestehend aus 15 Teilen n-Butylmethacrylat, 55 Teilen Methylmethacrylat und 30 Teilen Glycidylmethacrylat gelöst wurden. Die Monomerlösung wurde 4 Stunden lang kontinuierlich in den Kolben mittels eines Tropftrichters zugegeben. Nachdem die Monomerlösung zugegeben war, wurde eine derartige Menge des Polymerisationsinitiators zu der Monomerlösung zugegeben, um eine Polymerisationsrate von 100% zu erreichen. Nach Vervollständigung der Polymerisation eines Acrylcopolymers, wurde eine derartige Menge an MEK zugegeben, um eine etwa 30%-ige Lösung (Gew.-%) des Acrylcopolymers zu erhalten. Dann wurden der Lösung des Acrylcopolymers 0,1 Teile Hydrochinon (HQ) als Polymerisationsinhibitor und 2 Teile Triethylamin (TEA) als Synthesekatalysator zugegeben und mit 15,2 Teilen Acrylsäure als Monomer zur Bildung der Acryloylgruppen-Seitenkette umgesetzt, wodurch ein modifiziertes Acrylcopolymer (a-1) mit einer Acryloylgruppe erhalten wurde.

Das modifizierte Acrylcopolymer (a-1) hatte eine T_g von 72°C in der Hauptkette und ein Mw von 78.000.

(2) Herstellung eines modifizierten Acrylcopolymers (a-2) mit einer Acryloylgruppe

Es wurde ein weiteres modifiziertes Acrylcopolymer (a-2), in das eine Acryloylgruppe eingeführt wurde, durch Wiederholung des unter (1) beschriebenen Verfahrens hergestellt, außer daß 50 Teile an n-Butylmethacrylat, 35 Teile Methylmethacrylat und 15 Teile Glycidylmethacrylat als 100 Teile der Acrylmonomeren und 1,0 Teile an Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator und 8 Teile Acrylsäure als Monomer zur Bildung der Acryloylgruppe in der Seitenkette verwendet wurden. Die Hauptkette des modifizierten Acrylcopolymers (a-2) hatte eine T_g von 50°C und ein Mw von 49.000.

(3) Unmodifiziertes Acrylcopolymer A

Es wurde ein unmodifiziertes Acrylcopolymer A hergestellt, das keine mit diesem verbundene Acryloylgruppe besaß, indem das unter (1) beschriebene Verfahren wiederholt wurde, außer daß 100 Teile Toluol als Lösungsmittel, 15 Teile n-Butylmethacrylat, 55 Teile Methylmethacrylat und 30 Teile 4-Hydroxybutylacrylat als 100 Teile an Acrylmonomeren verwendet wurden. Zusätzlich wurde 1 Teil Azobisisobutyronitril als Polymerisationsinitiator verwendet, während MEK zugegeben wurde, um eine etwa 40%-ige Lösung (Gew.-%) des Acrylcopolymers

A herzustellen. Die Hauptkette des Copolymers A besaß eine T_g von 60°C und ein M_w von 20.000.

Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

5 Es wurden photopolymerisierbare Harzzusammensetzungen hergestellt, indem die modifizierten Acrylcopolymeren a-1, a-2 und das unmodifizierte Acrylcopolymer A sowie entweder Trimethylolpropantriacrylat oder Dipentaerythritolhexaacrylat als Verbindung (b) und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon als Photopolymerisationsinitiator (c) in den in der nachstehenden Tabelle gezeigten Anteilen verwendet wurden. Jede Zusammensetzung wurde mit einem Stab auf die Zieroberfläche 23 eines weichen PMMA-Films 25B mit einer Dicke von 200 µm aufgebracht und bei 60°C eine Minute lang unter Bildung einer Schutzschicht 21 mit einer trockenen Dicke von 10 µm auf dem Zierfilm 13A getrocknet, wie in Fig. 2B gezeigt ist, aber ohne daß ein Laminatfilm 20 vorhanden war.

15 Der Zierfilm 13A, der einer vorläufigen Formbearbeitung unterzogen wurde, wurde in eine Form, wie in Fig. 4 gezeigt, eingesetzt und es wurde ein ABS-Harz in den Hohlraum zwischen dem Zierfilm und dem männlichen Formbereich 17 eingespritzt, um einen mit dem Zierfilm beschichteten Träger herzustellen. Der Formkörper wurde mit ultraviolettem Licht mit einer Strahlungsenergie von 2.000 mJ/cm² bestrahlt, so daß dessen Schutzschicht 21 gehärtet wurde. Eine Ausnahme bildete der im Vergleichsbeispiel 4 hergestellte Gegenstand, der nicht bestrahlt wurde. Es wurden die Eigenschaften jedes Gegenstandes ausgewertet, und sind nachstehend angegeben.

20

Verfahren zur Auswertung oder Untersuchungen

(1) Aussehen:

Die Ecken, etc. jedes Gegenstandes wurden visuell auf Risse untersucht.

25

(2) Lösungsmittelbeständigkeit:

Jeder Gegenstand wurde in Toluol bei normaler Raumtemperatur 30 Minuten lang eingetaucht, dann wurde die Oberfläche jedes Gegenstandes visuell untersucht.

(3) Chemische Beständigkeit:

30

Es wurde auf die Schutzschicht jedes Gegenstandes jeweils 0,5 ml einer 5%-igen wäßrigen Lösung aus Natriumhydroxid und 0,5 ml einer 5%-igen wäßrigen Lösung aus Schwefelsäure aufgetropft und 4 Stunden lang einwirken gelassen. Dann wurde jede Lösung weggewischt und die Oberfläche der Schutzschicht visuell untersucht.

(4) Vickers-Härte:

35

Die Messung wurde unter Verwendung eines Ultraleichtgewicht-Mikrohärte-Untersuchungsgeräts MXT-50UL von Matsuzawa Seiki Co., Ltd. durchgeführt.

(5) Beständigkeit gegenüber Zerstörungen:

Nach 50 Umdrehungen bei einer Belastung von 500 g in einem Taber-Schleifgeräts wurde die Trübung der Schutzschicht nach JIS R 3212 bestimmt.

40

45

50

55

60

65

	BEISPIEL 1	BEISPIEL 2	BEISPIEL 3	VERGLEICHS- BEISPIEL 1	VERGLEICHS- BEISPIEL 2	VERGLEICHS- BEISPIEL 3	VERGLEICHS- BEISPIEL 4	PMMA - FILM
*1	45	55	50	35	70	55	55	500%IGE DEHNUNG BEI 100°C
	a-1							
	b-1							
UNMODIFIZIERTES ACRYL-COPOLYMER A								
*2	55			65				
	TRIMETHYLOLPROPAN- TRIACRYLAT							
*2		45	50		30	45	45	
	DIPENTAERYTHRI- TOLHEXAACRYLAT							
*3	4	4	4	4	4	4	4	
	1-HYDROXYCYCLOHEXYL- PHENYLKETON							
AUSSEHEN	GUT	GUT	GUT	AN DEN GE- RISSEN	GUT	GUT	GUT	
	18	14	15	20	5	2	2	
VICKERS-HÄRTE								
ZERSTÖRUNGSBESTÄNDIGKEIT: TRÜBUNG	7	8	7	5	17	SCHLECHT	28	
LÖSUNGSMITTELBESTÄNDIGKEIT	GUT	GUT	GUT	GUT	ZIEMLICH SCH.	SCHLECHT	SCHLECHT	
*4	GUT	GUT	GUT	GUT	GUT	ZIEML. SCH.	ZIEML. SCH.	
	5% NaOH							
	5% H ₂ SO ₄							

- *1 VERBINDUNG a
*2 VERBINDUNG b
*3 VERBINDUNG c
*4 CHEMISCHE BESTÄNDIGKEIT

VERGLEICHBSBEISPIEL 4 ENTSPRACH BEISPIEL 2 AUßER DAB KEINE BESTRAHLUNG MIT
ULTRAVIOLETTEM LICHT DURCHGEFÜHRT WURDE

Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle gezeigt. Wie aus dieser ersichtlich, zeigten die aus den erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Harzzusammensetzungen gebildeten Schutzschichten jeweils aus-

gezeichnete Lösungsmittelbeständigkeit und chemische Beständigkeit und hervorragende Anpassungsfähigkeit an die Gestalt des Substrats an dessen Ecken.

In Beispiel 3 war die Schutzschicht hinsichtlich der Zerstörungsbeständigkeit (Trübung) dem PMMA-Film, der den Hauptkörper des Zierfilms bildete bei weitem überlegen, obwohl sie die gleichen Werte der Vickers-Härte besaßen. Der ungehärtete Gegenstand des Vergleichsbeispiels 4 zeigte die gleichen Ergebnisse hinsichtlich Härte und Zerstörungsbeständigkeit wie der gehärtete Gegenstand des Vergleichsbeispiels 3. Es folgt daraus, daß ein ungehärteter Gegenstand ebenso einfach zu handhaben ist wie ein gehärteter.

Obwohl die vorliegende Erfindung unter Bezugnahme auf die bevorzugten Ausführungsformen genau beschrieben wurde, ist es dem Fachmann klar, daß verschiedene Modifikationen und Verbesserungen der Erfindung offensichtlich sind. Alle derartigen Modifikationen und Verbesserungen sollen in den Umfang der folgenden Ansprüche eingeschlossen sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers umfassend einen Zierfilm und einen Träger, wobei das Verfahren folgende Schritte umfaßt:
Einsetzen des Zierfilms in einen Formhohlraum, wobei der Zierfilm einer gewünschten Gestalt des Formkörpers anpaßbar ist und eine Schutzschicht, die aus einer photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung hergestellt wird und eine Zierschicht umfaßt, und die photopolymerisierbare Harzzusammensetzung durch Lichtbestrahlung härtbar ist und in ungehärtetem Zustand umfaßt:
 - (a) ein modifiziertes Acrylcopolymer enthaltend ein Grundgerüst und wenigstens eine mit dem Grundgerüst verbundene Seitenkette, wobei wenigstens eine Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe aufweist und das Grundgerüst eine Glasübergangstemperatur von etwa 40°C bis etwa 120°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 200.000 besitzt;
 - (b) eine von dem modifizierten Acrylcopolymer (a) verschiedene Verbindung, wobei die Verbindung (b) wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen besitzt; und
 - (c) einen Photopolymerisationsinitiator; und Bildung des Trägers durch Einfüllen eines erweichten thermoplastischen Harzes in einem Bereich des Formhohlraums, der teilweise durch den Zierfilm definiert ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, das weiter die Herstellung der wenigstens einen Seitenkette des modifizierten Acrylcopolymers (a) durch Bereitstellen wenigstens einer Glycidylgruppe zur Verbindung der wenigstens einen (Meth)acryloylgruppe mit dem Grundgerüst umfaßt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die wenigstens eine Glycidylgruppe Glycidyl(meth)acrylat ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Zusammensetzung etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsteile des Initiators (c) pro 100 Gewichtsteilen des Copolymers (a) und der Verbindung (b) enthält und die Zusammensetzung ein Gewichtsverhältnis (a)/(b) im Bereich von etwa 40/60 bis etwa 60/40 besitzt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, das ferner vor dem Einführungsschritt eine vorläufige Formbearbeitung des Filmes umfaßt.
6. Verfahren nach Anspruch 2, das ferner die Freisetzung des Formkörpers aus dem Formhohlraum und danach die Härtung der photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung durch Lichtbestrahlung umfaßt.
7. Verfahren nach Anspruch 4, das ferner vor dem Einführungsschritt eine vorläufige Formbearbeitung des Filmes umfaßt.
8. Verfahren nach Anspruch 4, das ferner die Freisetzung des Formkörpers aus dem Formhohlraum und danach die Härtung der photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung durch Lichtbestrahlung umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Glasübergangstemperatur des Grundgerüsts in einem Bereich von etwa 45°C bis etwa 80°C und das gewichtsbezogene mittlere Molekulargewicht des Grundgerüsts im Bereich von etwa 30.000 bis etwa 100.000 liegt.
10. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung geeignet zur Bereitstellung einer Schutzschicht eines Zierfilmes, wobei die Zusammensetzung umfaßt:
 - (a) ein modifiziertes Acrylcopolymer enthaltend ein Grundgerüst und wenigstens eine mit dem Grundgerüst verbundene Seitenkette, wobei wenigstens eine Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe aufweist und das Grundgerüst eine Glasübergangstemperatur von etwa 40°C bis etwa 120°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 200.000 besitzt;
 - (b) eine von dem modifizierten Acrylcopolymer (a) verschiedene Verbindung, wobei die Verbindung (b) wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen besitzt; und
 - (c) einen Photopolymerisationsinitiator.
11. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe mit dem Grundgerüst über eine umgesetzte Glycidylgruppe verbunden ist.
12. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die wenigstens eine Seitenkette des modifizierten Acrylcopolymers (a) umgesetztes Glycidyl(meth)acrylat ist.
13. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Verbindung (b) Polyol(meth)acrylat ist.
14. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Zusammensetzung etwa 0,1 bis etwa 10 Gewichtsteile des Initiators (c) pro 100 Gewichtsteilen des Copolymers (a) und der Verbindung (b) enthält und die Zusammensetzung ein Gewichtsverhältnis (a)/(b) in einem Bereich von etwa 40/60 bis etwa 60/40 besitzt.
15. Photopolymerisierbare Harzzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Glasübergangstemperatur des Grundgerüsts in einem Bereich von etwa 45°C bis etwa 80°C liegt und das gewichtsbezogene mittlere

Molekulargewicht des Grundgerüsts in einem Bereich von etwa 30.000 bis etwa 100.000 liegt.

16. Formkörper umfassend:

einen Film mit einer Schutzschicht und einer Zierschicht; und
einen Träger aus thermoplastischem Harz, der in den Film integriert ist;
wobei die Schutzschicht aus einer gehärteten photopolymerisierbaren Harzzusammensetzung hergestellt ist, und die Harzzusammensetzung in ungehärtetem Zustand umfaßt:

- (a) ein modifiziertes Acrylcopolymer enthaltend ein Grundgerüst und wenigstens eine mit dem Grundgerüst verbundene Seitenkette, wobei wenigstens eine Seitenkette wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe aufweist und das Grundgerüst eine Glasübergangstemperatur von etwa 40°C bis etwa 120°C und ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 200.000 besitzt;
 - (b) eine von dem modifizierten Acrylcopolymer (a) verschiedene Verbindung, wobei die Verbindung (b) wenigstens drei (Meth)acryloylgruppen besitzt; und
 - (c) einen Photopolymerisationsinitiator.
17. Formkörper nach Anspruch 16, wobei die wenigstens eine (Meth)acryloylgruppe mit dem Grundgerüst durch eine umgesetzte Glycidylgruppe verbunden ist.
18. Formkörper nach Anspruch 16, wobei die wenigstens eine Seitenkette des modifizierten Acrylcopolymers (a) umgesetztes Glycidyl(meth)acrylat ist.
19. Formkörper nach Anspruch 16, wobei die Verbindung (b) Polyol(meth)acrylat ist.
20. Formkörper nach Anspruch 16, wobei die Zusammensetzung etwa 0,1 bis 10 Gewichtsteile des Initiators (c) pro 100 Gewichtsteile des Copolymers (a) und der Verbindung (b) enthält und die Zusammensetzung ein Gewichtsverhältnis (a)/(b) von etwa 40/60 bis etwa 60/40 besitzt.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

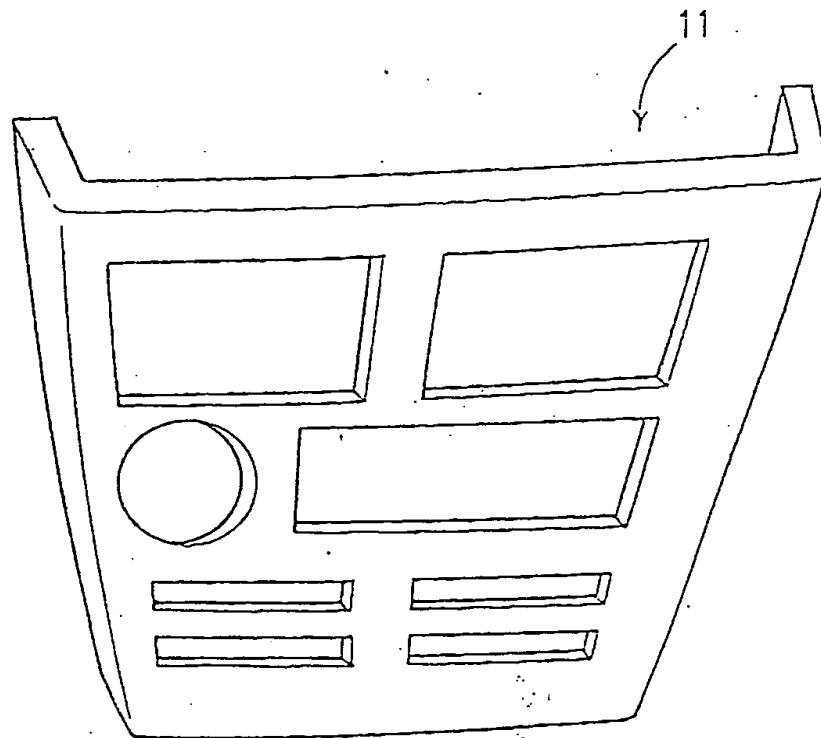


FIG. 2A

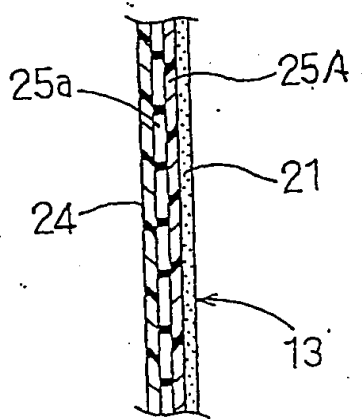


FIG. 2B

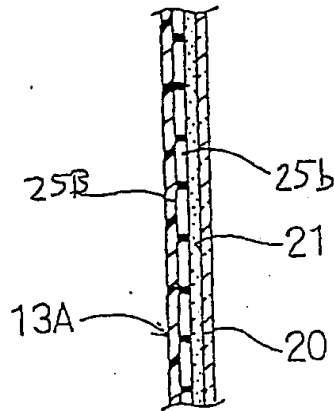


FIG. 2C

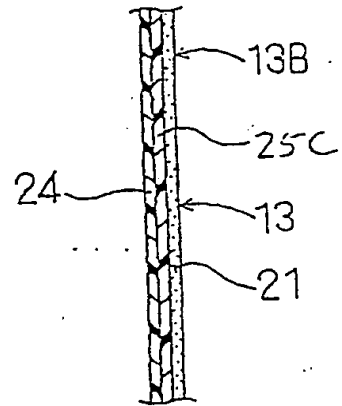


Fig. 3

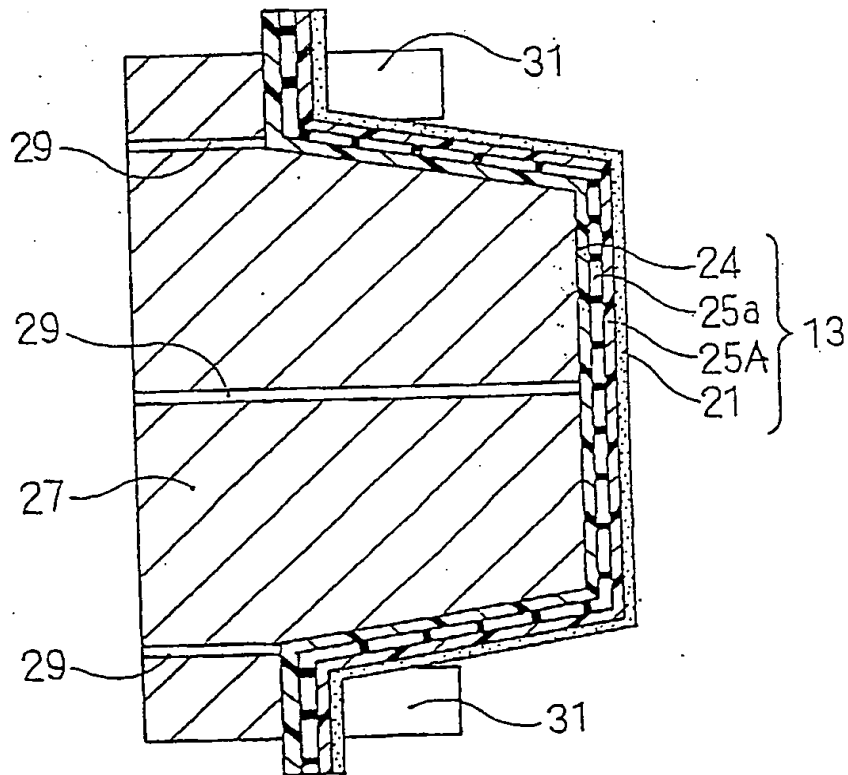


Fig. 4

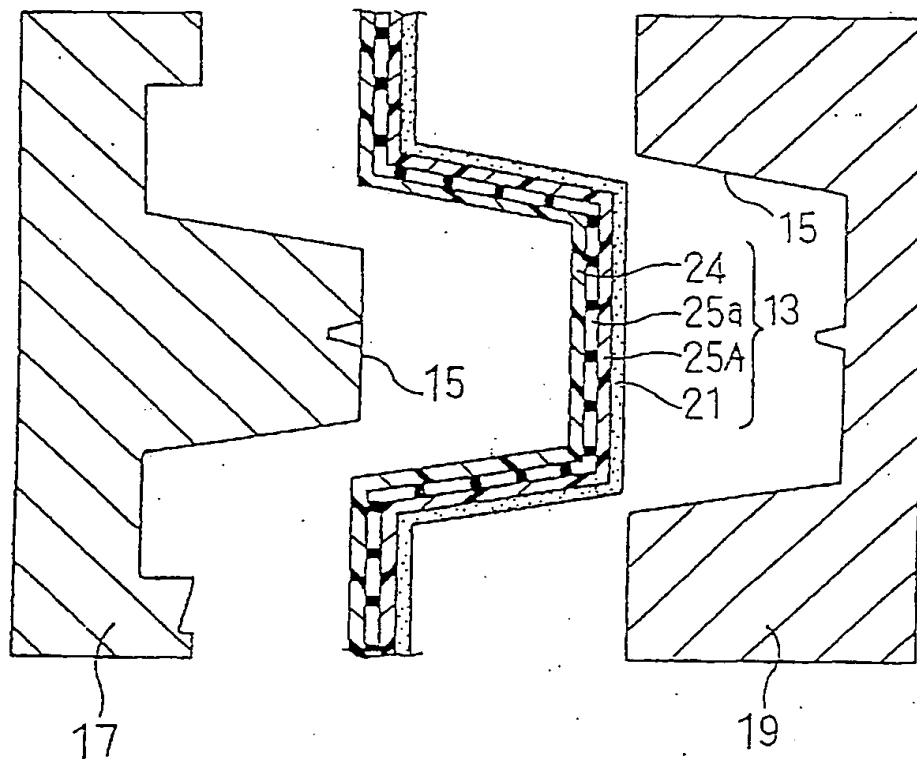


FIG. 5A

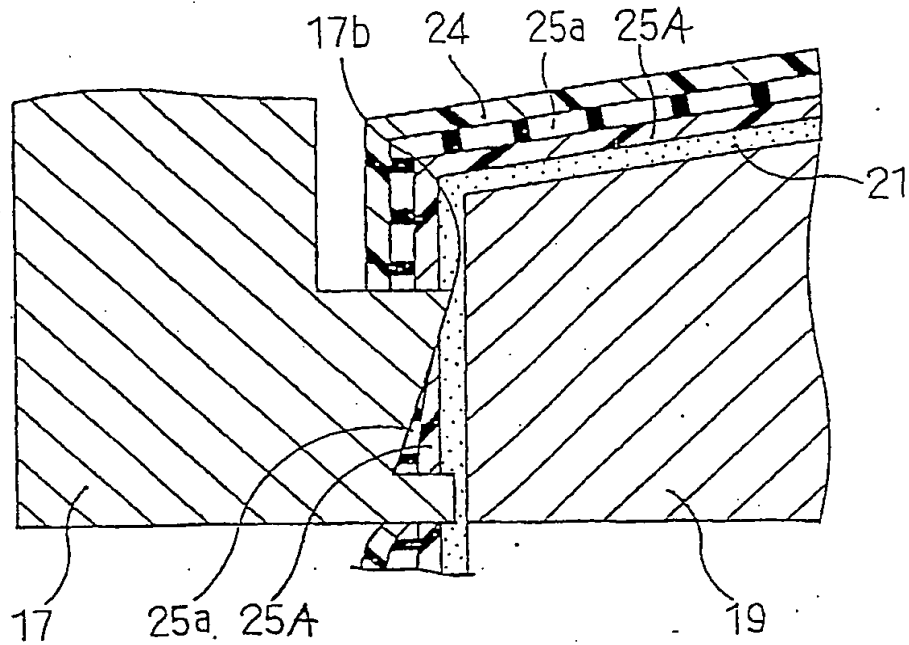


FIG. 5B

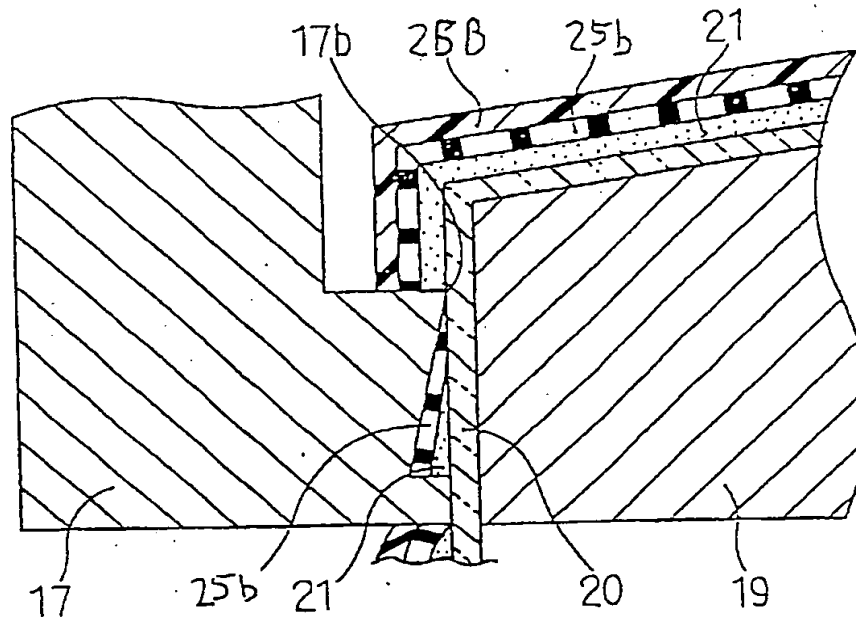


Fig. 6

